

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



534196

(43) Date de la publication internationale
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/044023 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 293/00, C11D 1/88, A61K 7/075, C11D 3/37, A61K 7/02, 7/06
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003255
- (22) Date de dépôt international :
31 octobre 2003 (31.10.2003)
- (25) Langue de dépôt : **français**
- (26) Langue de publication : **français**
- (30) Données relatives à la priorité :
02/13950 7 novembre 2002 (07.11.2002) FR
03/10292 29 août 2003 (29.08.2003) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]**; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **DESTARAC, Mathias [FR/FR]**; 64, boulevard du Port-Royal, F-75005 Paris (FR).
- (74) Mandataires : **BOITTAUX, Vincent etc.**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cédex (FR).
- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BR, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CONTROLLED STRUCTURE COPOLYMER COMPRISING AN AMPHOTERIC OR ZWITTERIONIC PART

(54) Titre : COPOLYMORE A STRUCTURE CONTROLEE PRESENTANT UNE PARTIE AMPHOTERE OU ZWITTERIQUE.

(57) Abstract: The invention concerns a controlled structure polymer comprising at least two different parts, one first part A, amphoteric or zwitterionic, including anionic or potentially anionic units, and cationic or potentially cationic units, or zwitterionic units, and another part B, non amphoteric or zwitterionic. Said copolymer exhibits further high potentials of adaptation, through variation of its composition, in order to improve the properties of compositions in which it is introduced.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un copolymère à structure contrôlée comprenant au moins deux parties distinctes, une première partie A, amphotère ou zwitterionique, comprenant des unités anioniques ou potentiellement anioniques, et des unités cationiques ou potentiellement cationiques, ou des unités zwitterioniques, et une autre partie B, non amphotère ou zwitterionique. Il présente en outre de grands potentiels d'adaptation, par variation de sa composition, afin d'améliorer ou de modifier les propriétés de compositions dans lesquels il est introduit.

WO 2004/044023 A1

**COPOLYMER A STRUCTURE CONTROLEE PRESENTANT UNE PARTIE
AMPHOTERE OU ZWITTERIONIQUE**

5 La présente invention a pour objet une nouvelle famille de polymères. On connaît de nombreuses structures de polymères et de nombreuses compositions. Il existe par exemple des homopolymères, des copolymères linéaires, statistiques ou séquencés (copolymères à blocs), des polymères ou copolymères peignes ou greffés, des polymères ou copolymères étoiles. La composition d'un copolymère est liée aux
10 différentes unités comprises dans les chaînes polymériques. Les différentes unités peuvent dériver de différents monomères et/ou résulter d'un réaction chimique mise en œuvre après le processus de polymérisation. Parmi les copolymères on connaît des copolymères statistiques comprenant des unités hydrophobes neutres, des unités anioniques ou potentiellement anioniques, et des unités cationiques ou potentiellement
15 cationiques. On précise que les copolymères statistiques sont généralement obtenus en introduisant ensemble différents monomères dans un milieu réactionnel de polymérisation. De tels copolymères sont des polymères à structure non contrôlée. Ces polymères présentent des propriétés intéressantes, qui peuvent les rendre utiles dans des compositions telles que des compositions détergentes, pour jouer un rôle de dépôt
20 sur des surfaces, ou pour déclencher de processus de précipitation d'autres composés par variation de conditions extérieures comme le pH.

25 Récemment des procédés de préparation de polymères à structure contrôlée ont été développés, notamment pour l'obtention de copolymères à blocs. Ainsi, on a trouvé qu'il existe des procédés et des conditions opératoires permettant de préparer des copolymères à blocs présentant deux blocs, de type (neutre hydrophile)-bloc-(anionique hydrophile), (neutre hydrophile)-bloc-(cationique hydrophile), (neutre hydrophobe)-bloc-(neutre hydrophile), (neutre hydrophobe)-bloc-(anionique hydrophile), (neutre hydrophobe)-bloc-(cationique hydrophile). Ces différentes familles de polymères s'avèrent utiles dans certaines compositions..

30 Toutefois, on cherche toujours de nouveau polymères pour obtenir de nouvelles compositions ou des nouveaux systèmes physico-chimiques.

35 Ainsi, l'invention propose un copolymère à structure contrôlée comprenant au moins deux parties distinctes, une première partie A, amphotère ou zwitterionique, comprenant des unités anioniques ou potentiellement anioniques, et des unités cationiques ou potentiellement cationiques, ou des unités zwitterioniques, et une autre partie B, non amphotère ou zwitterionique. Il présente en outre de grands potentiels d'adaptation, par variation de sa composition, afin d'améliorer ou de modifier les

propriétés de compositions dans lesquels il est introduit, ou plus simplement afin de proposer de nouvelles compositions ou systèmes physico-chimiques. En d'autres termes, l'invention propose un nouveau copolymère présentant une grande modularité. On peut ainsi moduler les propriétés d'un copolymère amphotère ou zwitterionique 5 statistique par ajout d'un bloc, par exemple un bloc neutre, ou coupler les propriétés de plusieurs séquences, dont une séquence amphotère.

Le copolymère selon l'invention trouve des utilisations dans de nombreux domaines, notamment dans les domaines de la détergence, du soin du linge, de la cosmétique, et des compositions destinées à nettoyer, traiter ou protéger la peau ou les 10 cheveux. L'invention concerne donc également l'utilisation du copolymère dans des compositions de détergence, de soin du linge, ou de nettoyage, traitement, et/ou protection de la peau et/ou des cheveux.

Le copolymère à structure contrôlée, comprend au moins deux parties A et B de 15 compositions distinctes, la partie A comprenant des unités ioniques ou potentiellement ioniques, caractérisé en ce que:

- la partie A est une partie amphotère ou zwitterionique, comprenant:
 - des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - des unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques, et
 - 20 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes, et/ou,
 - des unités A_Z zwitterioniques,
 - optionnellement des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - optionnellement des unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques, et
 - 25 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,
- la partie B n'est pas une partie amphotère ou zwitterionique.

Les parties d'un copolymère à structure contrôlée peuvent être notamment des blocs, des squelettes linéaires, des chaînes latérales, des greffons, des «cheveux» ou 30 branches de microgels ou d'étoiles, des cœurs d'étoiles ou de microgels, ou bien encore des parties de chaînes polymériques présentant différentes concentrations en différentes unités.

Ainsi la structure contrôlée, que présente le copolymère selon l'invention, peut être choisie parmi les structures suivantes:
35 - copolymère à blocs, comprenant au moins deux blocs, la partie A correspondant à un bloc, la partie B correspondant à un autre. La partie A est le plus souvent constituée de plusieurs unités différentes, présentant le cas échéant un gradient de composition. La

partie A peut également présenter une structure de copolymère statistique. Ainsi la partie A peut présenter une structure homopolymère (si elle comprend des unités A_Z), copolymère statistique ou copolymère à gradient de composition.

- copolymère peigne ou greffé, comprenant un squelette et des chaînes latérales, avec
- 5 la partie A correspondant au squelette et la partie B correspondant à des chaînes latérales, ou avec la partie B correspondant au squelette et la partie A correspondant à des chaînes latérales.
- copolymère étoile ou microgel, comprenant un cœur polymérique ou non polymérique, et des chaînes polymériques périphériques, une partie correspondant au cœur, l'autre
- 10 correspondant aux chaînes périphériques. La partie A peut correspondre au cœur et la partie B peut correspondre aux chaînes périphériques. Inversement, la partie B peut correspondre au cœur et la partie A peut correspondre aux chaînes périphériques.

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le copolymère est un

15 copolymère à blocs, par exemple un copolymère dibloc (bloc A)-(bloc B), tribloc (bloc A)-(bloc B)-(bloc A) ou tribloc (bloc B)-(bloc A)-(bloc B).

Définitions

Dans la présente demande, on désigne par unité dérivant d'un monomère une

20 unité qui peut être obtenue directement à partir dudit monomère par polymérisation. Ainsi, par exemple, une unité dérivant d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique ne couvre pas une unité de formule -CH₂-CH(COOH)-, -CH₂-C(CH₃)(COOH)-, -CH₂-CH(OH)-, respectivement, obtenue par exemple en polymérisant un ester d'acide acrylique ou méthacrylique, ou de l'acétate de vinyle, respectivement, puis en

25 hydrolysant. Une unité dérivant d'acide acrylique ou méthacrylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester d'acide acrylique ou méthacrylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule -CH₂-CH(COOH)-, ou -CH₂-C(CH₃)(COOH)-. Une unité dérivant d'un alcool vinylique couvre par exemple une

30 unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester vinylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule -CH₂-CH(OH)-.

Dans la présente demande, sauf mention contraire, les masses molaires

35 moyennes sont des masses molaires moyennes en nombre, mesurées par chromatographie d'exclusion stérique dans un solvant approprié, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angle (GPC-MALLS). Dans la présente demande, on peut

aussi se référer à des masses molaires moyennes théoriques, déterminées à partir des masses de constituants utilisés pour préparer les polymères.

Typiquement, la masse molaire moyenne théorique M d'un bloc, d'une chaîne latérale, d'un squelette, de chaînes périphériques, ou d'un cœur est calculée selon la formule suivante:

$$M = \sum_i M_i * \frac{n_i}{n_{precursor}},$$

où M_i est la masse molaire d'un monomère i , n_i est le nombre de moles du monomère i , $n_{precursor}$ est le nombre de moles d'un composé auquel sera liée la chaîne macromoléculaire du bloc, chaîne latérale, squelette, chaîne périphérique, ou cœur. Ce composé peut être un agent de transfert (ou un groupe de transfert) ou un amorceur, un bloc précédent etc. S'il s'agit d'un bloc précédent, le nombre de moles peut être considéré comme le nombre de moles d'un composé auquel la chaîne macromoléculaire dudit bloc précédent a été liée, par exemple un agent de transfert (ou un groupe de transfert) ou un amorceur.

Dans la présente demande, on désigne par une charge moyenne Q d'une partie, la charge définie par l'équation suivante:

$$Q = \frac{[c]X_c - [a]X_a}{[c]X_c + [a]X_a}$$

où:

- $[c]$ est la concentration molaire en unités A_C dans la partie A,

- $[a]$ est la concentration molaire en unités A_A dans la partie A,

- X_C représente le taux de neutralisation éventuelle des unités A_C (dans le cas où les unités A_C sont potentiellement cationiques); $X_C = [BH^+]/([B] + [BH^+])$,

- X_A représente le taux de neutralisation éventuelle des unités A_A (dans le cas où les unités A_C sont potentiellement anioniques); $X_A = [A^-]/([AH] + [A^-])$.

Dans la présente demande, le terme «hydrophobe» est utilisé dans son sens usuel de «qui n'a pas d'affinité pour l'eau»; cela signifie que le polymère organique dont il est constitué, pris seul (de même composition et de même masse molaire), formerait une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C, à une concentration supérieure à 1% en poids.

Dans la présente demande, le terme «hydrophile» est également utilisé dans son sens usuel de «qui a de l'affinité pour l'eau», c'est-à-dire n'est pas susceptible de former

une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C à une concentration supérieure à 1% en poids.

5 Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le rapport pondéral entre la partie B et la partie A est de 0,01 à 100, par exemple de 0.01 à 1, de préférence de 0,1 à 1 ou de 1 à 100 de préférence de 1 à 10. Il s'agit d'un rapport pondéral entre les quantités de monomères mises en œuvre pour obtenir le copolymère. Ce rapport est aussi le rapport des masses molaires moyennes théoriques.

10 Selon un mode de réalisation intéressant, le copolymère est hydrosoluble soluble ou hydrodispersable. Cela signifie que ledit copolymère ne forme pas dans l'eau, sur au moins dans un certain domaine de pH et de concentration, une composition diphasique dans les conditions de mise en œuvre.

15 D'une manière préférentielle, les parties A et B dérivent de monomères ethyléniquement insaturés.

Le copolymère selon l'invention peut être présenté notamment sous forme de poudre, sous forme de dispersion dans un liquide ou sous forme de solution dans un solvant (eau ou autre). La forme dépend généralement des exigences liées à l'utilisation du copolymère. Elle peut être aussi liée au procédé de préparation du copolymère.

20 De préférence, les unités des parties A et B, dérivent de monomères ethyléniquement insaturés, plus préférablement α-β monoéthyléniquement insaturés.

Partie B

La partie B (par exemple le bloc B) est une partie polymérique ne correspondant 25 pas à une partie amphotère ou zwitterionique. En d'autres termes, la partie B ne comprend pas d'unités dérivant de monomère zwitterioniques, ou ne comprend pas simultanément des unités cationiques ou potentiellement cationique et des unités anioniques ou potentiellement anioniques. La partie B est de préférence une partie neutre, hydrophile ou hydrophobe, comprenant des unités dérivant de monomères 30 neutres, hydrophiles ou hydrophobes. Les copolymères dont la partie B est une partie hydrophobe neutre sont particulièrement intéressants. D'une manière préférentielle, la partie B est essentiellement non-ionique ou non-ionisable au pH d'utilisation du copolymère. Tout préférentiellement la partie B est non-ionique. Par exemple la partie B (par exemple le bloc B), dérive d'au moins un monomère non-ionique hydrophobe.

35 La partie B peut en outre contenir des unités non-ioniques hydrophiles dérivées d'au moins un monomère non-ionique hydrophile, en quantité suffisamment faible pour

6

conserver au bloc un caractère hydrophobe; cette quantité peut aller jusqu'à 10% molaire de l'ensemble des monomères dont dérive ladite partie B (par exemple bloc B).

De même, la partie B peut en outre contenir des unités ioniques ou potentiellement ioniques (notamment cationiques ou potentiellement cationiques) dérivées d'au moins un monomère ionique ou potentiellement ionique (notamment cationique ou potentiellement cationique), ce en quantité mineure, ce afin que ledit polymère conserve son caractère hydrophobe et essentiellement non-ionique; cette quantité peut aller jusqu'à 10% molaire de l'ensemble des monomères dont dérive ladite partie B (par exemple bloc B).

10 A titre d'exemples de monomères non-ioniques hydrophobes dont peut dériver la partie B (par exemple bloc B), on peut mentionner :

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène...
 - les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène
 - les C₁-C₁₂ alkylesters d'acides α-β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle ...
 - les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates, stéarates ... de vinyle ou d'allyle
 - 20 • les nitriles α-β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le methacrylonitrile ...
 - les α-oléfines comme l'éthylène ...
 - les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
 - les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS).
- 25 Ainsi la partie B peut être un silicone, par exemple une chaîne polydiméthylsiloxane ou un copolymère comprenant des unités diméthylsiloxy.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles non-ioniques éventuels, on peut mentionner :

- 30 • les hydroxyalkylesters d'acides α-β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
- les amides α-β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères α-β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α-méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω-diméthacrylates,

le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -bénéhylique), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle) ...

- les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisés, peuvent être hydrolysés pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les vinylpyrrolidones
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

Des exemples de monomères ioniques ou potentiellement ioniques pouvant être mis en œuvre en quantité mineure sont mentionnés plus loin (concernant la partie A).

La masse moléculaire moyenne de la partie B (par exemple bloc B), peut aller de 500 à 100000, de préférence de 500 à 25000 g/mol, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

Partie A

La partie A comprend des unités ioniques ou potentiellement ioniques. Il s'agit d'une partie amphotère ou zwitterionique, comprenant:

- 20 - dans le cas d'une partie amphotère:
 - des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes, et/ou,
- 25 - dans le cas d'une partie zwitterionique :
 - des unités A_Z zwitterioniques,
 - optionnellement des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - optionnellement des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,
- 30 Dans la partie A, les unités A_C , A_A et éventuellement A_N sont des préférence sous forme d'un copolymère statistique ou à gradient. Il n'est toutefois pas exclu qu'elles soient sous forme d'un copolymère légèrement bloc («blocky»). La partie A peut n'être constituée que d'unités A_Z , mais généralement, la partie zwitterionique est un copolymère statistique, ou à gradient, comprenant en plus des unités A_Z des unités choisies parmi les unités A_C , A_A , et/ou A_N .

Par unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques, on entend des unités qui comprennent un groupe cationique ou potentiellement cationique. Les unités ou groupes cationiques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge positive (généralement associée à un ou plusieurs anions comme l'ion chlorure, l'ion bromure, 5 un groupe sulfate, un groupe méthylesulfate), quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère. Les unités ou groupes potentiellement cationiques sont des unités ou groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge positive selon le pH du milieu où est présent le copolymère. Dans ce cas on parlera d'unités potentiellement cationiques A_C sous forme neutre ou sous forme cationique. Par 10 extension on peut parler de monomères cationiques ou potentiellement cationiques.

Par unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques, on entend des unités qui comprennent un groupe anionique ou potentiellement anionique. Les unités ou groupes anioniques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge négative (généralement associée à un ou plusieurs cations comme des cations de composés 15 alcalins ou alcalino-terreux, par exemple le sodium, ou groupes cationiques comme l'ammonium), quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère. Les unités ou groupes potentiellement anioniques sont des unités ou groupe qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge négative selon le pH du milieu où est présent le copolymère. Dans ce cas on parlera de d'unités potentiellement anioniques A_A sous 20 forme neutre ou sous forme anionique. Par extension on peut parler de monomères anioniques ou potentiellement anioniques.

Par unités A_N neutres, on entend des unités qui ne présentent pas de charge, quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère.

La partie A peut présenter simultanément des unités A_C potentiellement 25 cationiques sous forme cationique, et des unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques sous forme anionique. Alternativement la partie A peut présenter simultanément des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques sous forme cationique, et des unités A_A potentiellement anioniques sous forme neutre.

Alternativement la partie A peut présenter simultanément des unités A_C 30 potentiellement cationiques sous forme neutre, et des unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques sous forme anionique. De préférence, le copolymère ne présente pas simultanément des unités A_A et des unités A_C sous forme neutre.

Les unités A_N peuvent être hydrophiles ou hydrophobes. De préférence elles sont hydrophobes, mais peuvent comprendre des unités hydrophiles.

35

A titre d'exemples de monomères hydrophiles potentiellement cationiques (dont peuvent dériver des unités A_C), on peut mentionner :

- les N,N(dialkylaminowalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- 5 • les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM), le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthyl méthacrylate, le 10 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate
- les vinylpyridines
- la vinyl amine
- les vinylimidazolines
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le 15 N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles cationiques, dont peuvent dériver des unités Ac, on peut mentionner :

- les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;
- 20 • le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
- 25 • les monomères N,N-dialkyldiallylaminos comme le chlorure de N,N-diméthyldiallyl ammonium (DADMAC) ;
- les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT) ...

Des exemples de monomères non-ioniques (neutres) hydrophiles ou hydrophobes, dont peuvent dériver des unités A_N , ont déjà été mentionnés plus haut (concernant la partie B).

A titre d'exemples de monomères anioniques ou potentiellement anioniques,
5 dont peuvent dériver des unités A_A , on peut mentionner :

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertiobutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoéthyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles

A titre d'exemples de monomères zwitterioniques, dont peuvent dériver des unités
25 A_Z , on peut mentionner :

- les monomère sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammonium éthyl méthacrylate (SPE de RASCHIG), le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide (SPP de RASCHIG), le sulfopropyl 2-vinylpyridinium (SPV de RASCHIG)
- les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate
- les monomères carboxybétaïnes.

La masse molaire moyenne en nombre de la partie A, peut aller de 500 à 100000,
35 de préférence de 500 à 25000 g/mol, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

De manière particulière, la masse molaire moyenne en nombre du copolymère selon l'invention est comprise entre 1000 et 200 000 g/mol, de préférence entre 1000 et 50 000 g/mol, plus particulièrement entre 3000 et 30 000 g/mol, déterminée par GPC couplée à la méthode MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering).

5 La partie A présente une charge moyenne Q positive, négative ou neutre. Dans le cas d'une partie A zwitterionique, la charge moyenne est généralement neutre. Dans le cas d'une partie A amphotère, on peut moduler les propriétés du polymère, et ses utilisations, en variant la charge moyenne. Dans un mode de réalisation particulier, la partie B est une partie neutre, et en ce que la partie B présente une charge moyenne Q
10 positive, négative ou neutre.

A titre d'exemples de copolymères diblocs, on peut mentionner notamment les copolymères (polyacrylate de butyle) – (poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé)). A titre d'exemple de polymères triblocs, on peut 15 mentionner notamment les copolymères (poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé))-polyorganosiloxanes-(poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé)).

Les copolymères selon l'invention peuvent être obtenus par toute méthode 20 connue, que ce soit par polymérisation radicalaire, contrôlée ou non, par polymérisation par ouverture de cycle (notamment anionique ou cationique), par polymérisation anionique ou cationique, ou encore par modification chimique d'un polymère.

De manière préférée, on met en œuvre des méthodes de polymérisation radicalaire dite vivante ou contrôlée.

25 A titre d'exemple de procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer à :

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters de la demande WO 98/01478,
- le procédé décrit dans la demande WO 02/08307, notamment pour l'obtention de copolymères comprenant des bloc polyorganosiloxane,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836,

12

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- (éventuellement les copolymères à blocs obtenus comme ci-dessus par polymérisation radicalaire contrôlée, peuvent subir une réaction de purification de leur extrémité de chaîne soufrée, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse ou substitution)
- le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxides,
- le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994)
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par du diphenylethylène (WO 00/39169 ou WO 00/37507).

Lorsqu'il s'agit de copolymères à architecture contrôlée greffés ou peignes, ceux-ci peuvent être obtenus par des méthodes dites de greffage direct et copolymérisation. Le greffage direct consiste à polymériser le(s) monomère(s) choisi(s) par voie radicalaire, en présence du polymère sélectionné pour former le squelette du produit final. Si le couple monomère / squelette ainsi que les conditions opératoires, sont judicieusement choisis, alors il peut y avoir réaction de transfert entre le macroradical en croissance et le squelette. Cette réaction génère un radical sur le squelette et c'est à partir de ce radical que croît le greffon. Le radical primaire issu de l'amorceur peut également contribuer aux réactions de transfert.

Pour ce qui a trait à la copolymérisation, elle met en œuvre dans un premier temps le greffage à l'extrémité du futur segment pendant, d'une fonction polymérisable par voie radicalaire. Ce greffage peut être réalisé par des méthodes usuelles de chimie organique. Puis, dans un second temps, le macromonomère ainsi obtenu est polymérisé avec le monomère choisi pour former le squelette et on obtient un polymère dit "peigne".

13

Le greffage peut être réalisé avantageusement en présence d'un agent de contrôle de la polymérisation tel que cité dans les références ci-dessus.

Les procédés de préparation de polymères en forme d'étoile peuvent être essentiellement classés en deux groupes. Le premier correspond à la formation des bras des polymères à partir d'un composé plurifonctionnel constituant le centre (technique "core-first") (Kennedy, J.P. and coll. *Macromolecules*, **29**, 8631 (1996), Deffieux, A. and coll. *Ibid*, **25**, 6744, (1992), Gnanou, Y. and coll. *Ibid*, **31**, 6748 (1998)) et le second correspond à une méthode où les molécules de polymères qui vont constituer les bras sont d'abord synthétisées et ensuite liées ensemble sur un cœur pour former un polymère en forme d'étoile (technique "arm-first").

A titre d'exemple de synthèse de ce type de polymère, on pourra se référer au brevet WO 00/02939. On peut citer également les procédés de polymérisation à partir d'un cœur comprenant plusieurs groupes de transfert, et les procédés de réticulation de micelles.

15

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu de l'exemple qui suit, sans caractère limitatif.

Les abréviations données ont la signification

20

* P(ABu)	Homopolymère de l'acrylate de butyle (ABu)
* P(ADAME)	Bloc homopolymère du diméthylaminoéthyl acrylate(ADAME)
* P(ADAMQuat)	Bloc homopolymère du méthyl sulfate de triméthylammoniuméthyl acrylate (ADAMQuat)
* P(AAstatADAMQuat)	Bloc copolymère statistique de l'acide acrylique et de l'ADAMQuat de rapport pondéral AA/ADAMQuat de 30/70

Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle Poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé)

Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 124,2 g d'éthanol, 13,54 g de O-ethyl S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$) et 65 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et 4,27 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) sont ajoutés au mélange réactionnel. La réaction est maintenue pendant deux heures à cette température. Une analyse RMN1H confirme

que le monomère acrylate a été totalement polymérisé. La masse molaire du polymère est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. Mn=1800 g/mol.

Au polymère issu de la première étape, maintenu à 70°C, sont ajoutés 2,13 g
5 d'azobisisobutyronitrile. Ensuite, un mélange contenant 173,3 g d'acide acrylique, 404,7 g d' acrylate de 2-diméthylaminoéthyl quaternisé, 335 g d'eau et 335 g d'éthanol est additionné pendant 4 heures. Au bout de 2 heures d'introduction, 3,2 g d'AIBN sont introduits. A la fin des 4 heures d'introduction de la solution de monomères, 3,2 g
10 d'AIBN sont à nouveau introduits dans le réacteur. Le réaction est ensuite maintenue à cette température pendant 2 heures supplémentaires.

Une analyse RMN 1H confirme que la composition du copolymère final correspond à celle attendue.

REVENDICATIONS

1. Copolymère à structure contrôlée, comprenant au moins deux parties A et B de compositions distinctes, la partie A comprenant des unités ioniques ou potentiellement ioniques, caractérisé en ce que:
 - la partie A est une partie amphotère ou zwitterionique, comprenant:
 - des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - des unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,
 - et/ou,
 - des unités A_Z zwitterioniques,
 - optionnellement des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - optionnellement des unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,
- 15 - la partie B n'est pas une partie amphotère ou zwitterionique.
- 20 2. Copolymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la partie B est une partie neutre, hydrophile ou hydrophobe, comprenant des unités neutres, hydrophiles ou hydrophobes.
- 25 3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il a l'une des structures suivantes:
 - copolymère à blocs, comprenant au moins deux blocs, la partie A correspondant à un bloc, la partie B correspondant à un autre, la partie A présentant éventuellement un gradient de composition,
 - copolymère peigne ou greffé, comprenant un squelette et des chaînes latérales, avec la partie A correspondant au squelette et la partie B correspondant à des chaînes latérales, ou avec la partie B correspondant au squelette et la partie A correspondant à des chaînes latérales,
- 30 35 4. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que c'est un copolymère dibloc (bloc A)-(bloc B), tribloc (bloc A)-(bloc B)-(bloc A) ou tribloc (bloc B)-(bloc A)-(bloc B)

5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée.
6. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie B est une partie neutre, et en ce que la partie A présente une charge moyenne Q positive, négative ou neutre.
7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est sous forme de poudre, sous forme de dispersion dans un liquide ou sous forme de solution dans un solvant.
8. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_C dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:
- les N,N(dialkylaminoalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
 - les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM), le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthyl méthacrylate, le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate
 - les vinylpyridines
 - la vinyl amine
 - les vinylimidazolines
 - des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique,
 - les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de

méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;

- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium;

- 5 • les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylaminium (DADMAC) ;
- les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT).

10

9. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_A dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertiobutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique, les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles.

30 10. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_N dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène
- les C₁-C₁₂ alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle

- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates, stéarates de vinyle ou d'allyle
 - les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le methacrylonitrile
- 5 • les α -oléfines comme l'éthylène
- les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
 - les monomères susceptibles des générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS),
 - les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate
- 10 • les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates ou α , ω -diméthacrylates, le méthacrylate de polyoxyéthylène ω -bénéhyde, le méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle)
- 15 • les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les vinylpyrrolidones
- 20 • les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle.

11. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_Z dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:

- 25 • les monomère sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammonium éthyl méthacrylate, le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide, le sulfopropyl 2-vinylpyridinium
- les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate
- 30 • les monomères carboxybétaïnes.

12. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie B comprend des unités dérivant de monomères neutres hydrophobes sélectionnés parmi:

- 35 • les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène,

- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène,
- les C₁-C₁₂ alkylesters d'acides α-β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle,
- 5 • les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates, stéarates de vinyle ou d'allyle,
- les nitriles α-β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le methacrylonitrile,
- les α-oléfines comme l'éthylène,
- 10 • les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène
- les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane.

13. Copolymère selon l'une des revendications 3 à 12, caractérisé en ce que en ce qu'il a une structure suivante copolymère à blocs, comprenant au moins deux blocs, la partie 15 A correspondant à un bloc, la partie B correspondant à un autre, la partie A présentant une structure homopolymère, si elle comprend des unités A_Z, copolymère statistique ou copolymère à gradient de composition.

14. Utilisation d'un copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans des 20 compositions de détergence, de soin du linge, ou de nettoyage, traitement, et/ou protection de la peau et/ou des cheveux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08F293/00 C11D1/88 A61K7/075 C11D3/37 A61K7/02 A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08F C11D A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/28929 A (MA YINGHUA ; WILLIS SEAN LEO (GB); ARMES STEVEN PETER (GB); BIOCOMPATI) 11 April 2002 (2002-04-11) claim 42; examples	1-6,11
A	WO 99/35177 A (CHARMOT DOMINIQUE ; FRANCK XAVIER (FR); BOUHADIR GHENWA (FR); CORPART) 15 July 1999 (1999-07-15) page 9, lines 18-24; claim 1	1
A	US 5 219 945 A (DICKER IRA B ET AL) 15 June 1993 (1993-06-15) examples 12,13	1
A	US 2002/143127 A1 (COCA SIMION ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) paragraphs '0062!, '0066!, '0067!	1
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
"&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
1 April 2004		13/04/2004
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/03255

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 794 464 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 December 2000 (2000-12-08) page 9, line 12 - page 10, line 13 -----	1
A,P	US 2003/105201 A1 (MUHLEBACH ANDREAS ET AL) 5 June 2003 (2003-06-05) paragraphs '0103! - '0135! -----	1
A	US 6 074 628 A (YANG JIAN ZHONG ET AL) 13 June 2000 (2000-06-13) column 8, lines 56-67 -----	1,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03255

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0228929	A	11-04-2002	AU EP WO	9209201 A 1325046 A1 0228929 A1		15-04-2002 09-07-2003 11-04-2002
WO 9935177	A	15-07-1999	FR AU AU CA DE EP WO WO JP US ZA ZA	2773161 A1 1883199 A 1971499 A 2315914 A1 69818865 D1 1044231 A1 9935177 A1 9935178 A1 2002500251 T 6545098 B1 9811908 A 9811909 A		02-07-1999 26-07-1999 26-07-1999 15-07-1999 13-11-2003 18-10-2000 15-07-1999 15-07-1999 08-01-2002 08-04-2003 30-06-1999 29-06-1999
US 5219945	A	15-06-1993	DE DE EP JP WO	69312057 D1 69312057 T2 0626977 A1 7503990 T 9317057 A1		14-08-1997 08-01-1998 07-12-1994 27-04-1995 02-09-1993
US 2002143127	A1	03-10-2002	CA EP WO US	2436568 A1 1390418 A2 02070575 A2 2003187163 A1		12-09-2002 25-02-2004 12-09-2002 02-10-2003
FR 2794464	A	08-12-2000	FR	2794464 A1		08-12-2000
US 2003105201	A1	05-06-2003	AU BR CA CN CZ EP JP SK ZA	4237702 A 0201869 A 2387010 A1 1386794 A 20021755 A3 1275689 A1 2003049110 A 6972002 A3 200203956 A		28-11-2002 25-03-2003 21-11-2002 25-12-2002 15-01-2003 15-01-2003 21-02-2003 02-05-2003 13-03-2003
US 6074628	A	13-06-2000	AU BR CA CN EP HU WO ID JP ZA AU BR CA CN EP JP WO US	7227298 A 9811705 A 2291154 A1 1264283 T 0983039 A1 0002201 A2 9853794 A1 25581 A 2002501523 T 9804474 A 7160598 A 9812296 A 2288040 A1 1259033 T 0977542 A1 2001507368 T 9848771 A1 6113883 A		30-12-1998 25-07-2000 03-12-1998 23-08-2000 08-03-2000 28-12-2000 03-12-1998 19-10-2000 15-01-2002 01-12-1998 24-11-1998 18-07-2000 05-11-1998 05-07-2000 09-02-2000 05-06-2001 05-11-1998 05-09-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03255

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6074628	A	ZA 9803498 A	29-10-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/03255

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F293/00 C11D1/88 A61K7/075 C11D3/37 A61K7/02
A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F C11D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/28929 A (MA YINGHUA ; WILLIS SEAN LEO (GB); ARMES STEVEN PETER (GB); BIOCOMPATI) 11 avril 2002 (2002-04-11) revendication 42; exemples	1-6,11
A	WO 99/35177 A (CHARMOT DOMINIQUE ; FRANCK XAVIER (FR); BOUHADIR GHENWA (FR); CORPART) 15 juillet 1999 (1999-07-15) page 9, ligne 18-24; revendication 1	1
A	US 5 219 945 A (DICKER IRA B ET AL) 15 juin 1993 (1993-06-15) exemples 12,13	1
A	US 2002/143127 A1 (COCA SIMION ET AL) 3 octobre 2002 (2002-10-03) alinéas '0062!, '0066!, '0067!	1
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt International ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt International, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt International ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/04/2004

Nom et adresse postale : l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03255

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 794 464 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 décembre 2000 (2000-12-08) page 9, ligne 12 – page 10, ligne 13 _____	1
A,P	US 2003/105201 A1 (MUHLEBACH ANDREAS ET AL) 5 juin 2003 (2003-06-05) alinéas '0103! – '0135! _____	1
A	US 6 074 628 A (YANG JIAN ZHONG ET AL) 13 juin 2000 (2000-06-13) colonne 8, ligne 56-67 _____	1,14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de Internationale No

PCT/FR 03/03255

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0228929	A 11-04-2002	AU 9209201 A EP 1325046 A1 WO 0228929 A1	15-04-2002 09-07-2003 11-04-2002
WO 9935177	A 15-07-1999	FR 2773161 A1 AU 1883199 A AU 1971499 A CA 2315914 A1 DE 69818865 D1 EP 1044231 A1 WO 9935177 A1 WO 9935178 A1 JP 2002500251 T US 6545098 B1 ZA 9811908 A ZA 9811909 A	02-07-1999 26-07-1999 26-07-1999 15-07-1999 13-11-2003 18-10-2000 15-07-1999 15-07-1999 08-01-2002 08-04-2003 30-06-1999 29-06-1999
US 5219945	A 15-06-1993	DE 69312057 D1 DE 69312057 T2 EP 0626977 A1 JP 7503990 T WO 9317057 A1	14-08-1997 08-01-1998 07-12-1994 27-04-1995 02-09-1993
US 2002143127	A1 03-10-2002	CA 2436568 A1 EP 1390418 A2 WO 02070575 A2 US 2003187163 A1	12-09-2002 25-02-2004 12-09-2002 02-10-2003
FR 2794464	A 08-12-2000	FR 2794464 A1	08-12-2000
US 2003105201	A1 05-06-2003	AU 4237702 A BR 0201869 A CA 2387010 A1 CN 1386794 A CZ 20021755 A3 EP 1275689 A1 JP 2003049110 A SK 6972002 A3 ZA 200203956 A	28-11-2002 25-03-2003 21-11-2002 25-12-2002 15-01-2003 15-01-2003 21-02-2003 02-05-2003 13-03-2003
US 6074628	A 13-06-2000	AU 7227298 A BR 9811705 A CA 2291154 A1 CN 1264283 T EP 0983039 A1 HU 0002201 A2 WO 9853794 A1 ID 25581 A JP 2002501523 T ZA 9804474 A AU 7160598 A BR 9812296 A CA 2288040 A1 CN 1259033 T EP 0977542 A1 JP 2001507368 T WO 9848771 A1 US 6113883 A	30-12-1998 25-07-2000 03-12-1998 23-08-2000 08-03-2000 28-12-2000 03-12-1998 19-10-2000 15-01-2002 01-12-1998 24-11-1998 18-07-2000 05-11-1998 05-07-2000 09-02-2000 05-06-2001 05-11-1998 05-09-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03255

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6074628	A	ZA 9803498 A	29-10-1998